

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-325493

(43)公開日 平成8年(1996)12月10日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z
B 4 1 J 2/21			B 4 1 M 5/00	E
2/01			C 0 9 D 11/02	P T F
B 4 1 M 5/00				P T G
C 0 9 D 11/02	P T F		B 4 1 J 3/04	1 0 1 A
審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 19 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-155116

(22)出願日 平成7年(1995)5月30日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 小西 昭子

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 永井 希世文

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 小谷野 正行

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

## (54)【発明の名称】 インクジェット記録用イエローインク及び画像記録方法

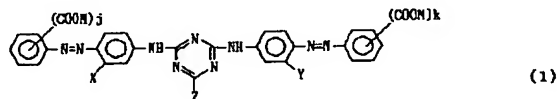
## (57)【要約】

【目的】 記録画像の色調、耐水性及び耐光性が良好であり、インクの保存安定性、吐出安定性に優れ、更に速乾性で滲みがなく且つ濃度の高い鮮明な画像が得られるインクジェット記録用イエローインク、及び画像記録方法を提供する。

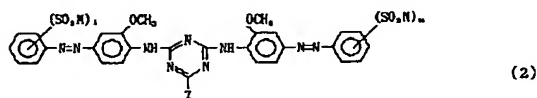
【構成】 水溶性染料、界面活性剤及び湿潤剤を含有する水溶液からなるインクジェット記録用インクにおい \*

\*て、水溶性染料として下記一般式(1)で表される化合物と、下記一般式(2)及び(3)で表される化合物の少なくとも一つとを同時に含有することを特徴とするインクジェット記録用イエローインク、及びこのインクを用いてテキヒストサイズ度が3秒以上の被記録材に画像を形成する画像記録方法。

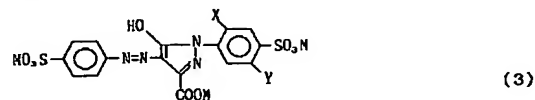
## 【化1】



## 【化2】



## 【化3】



(2)

特開平8-325493

1

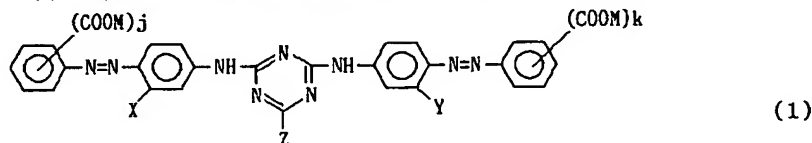
2

【特許請求の範囲】

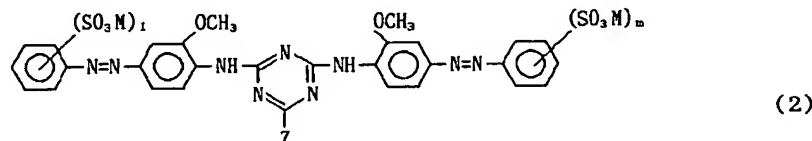
【請求項1】 水溶性染料、界面活性剤及び湿潤剤を含有する水溶液からなるインクジェット記録用インクにおいて、水溶性染料として下記一般式(1)で表される化合\*

\*物と、下記一般式(2)及び(3)で表される化合物の少なくとも一種とを同時に含有することを特徴とするインクジェット記録用イエローインク。

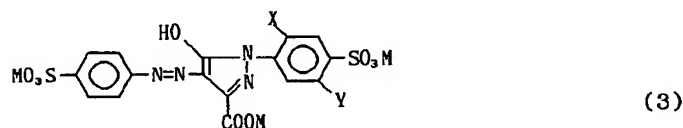
【化1】



【化2】



【化3】



(式中、X及びYは水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子、Zはアルカノールアミン基、Mはアルカリ金属、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムまたはアルカノールアミンを表し、j、k、l及びmは0、1、2、3のいずれかの整数を表す。)

【請求項2】 一般式(1)、(2)または(3)で表さ※

※れる化合物の対イオンMが、ナトリウム、リチウム及び/または下記一般式(4)で示される第4級アンモニウム、第4級ホスホニウム、アルカノールアミンイオンであることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用イエローインク。

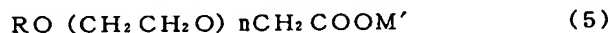
【化4】



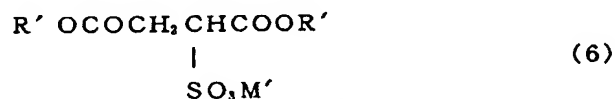
(式中、Xは窒素またはリン、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は炭素数1~4のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン化アルキル基または水素原子を表す。)

【請求項3】 一般式(3)で表される化合物の含有比が、含有全染料の30重量%以下であることを特徴とする請求項1または2記載のインクジェット記録用イエローインク。

★



【化6】



(式中、Rは炭素数13~14の直鎖あるいは分岐したアルキル基、R'は炭素数5~7の直鎖あるいは分岐したアルキル基、M'はアルカリ金属、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムまたはアルカノールアミンを表し、nは3から12の整数のいずれかを表す。)

【請求項5】 界面活性剤のカルボン酸基またはスルホン

★【請求項4】 界面活性剤が下記一般式(5)で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、または下記一般式(6)で表されるジアルキルスルホコハク酸塩であることを特徴とする請求項1、2または3記載のインクジェット記録用イエローインク。

【化5】

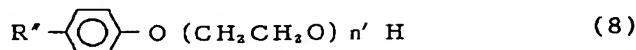
酸基の対イオンM'がナトリウム、リチウム及び/または下記一般式(7)でされる第4級アンモニウム、第4級ホスホニウム、アルカノールアミンイオンであることを特徴とする請求項4記載のインクジェット記録用イエローインク。

【化7】

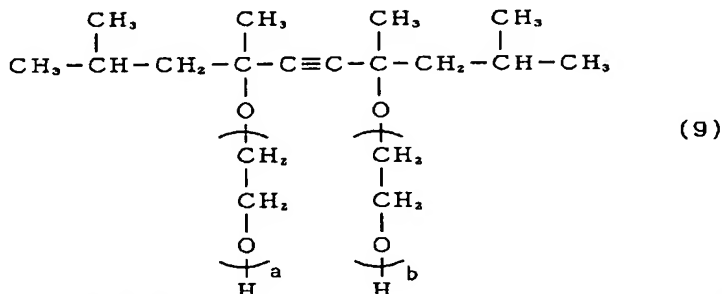


(式中、Yは窒素またはリン、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>は炭素数1～4のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン化アルキル基または水素原子を表す。)

【請求項6】界面活性剤が下記一般式(8)または\*



【化9】



(式中、R''は炭素数6～14の直鎖あるいは分岐したアルキル基を表し、n'は5から12の整数のいずれかを表す。a及びbは0或いは1から40の整数のいずれかを表す。)

【請求項7】尿素及び尿素誘導体の少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項6記載のインクジェット記録用イエローインク。

【請求項8】湿潤剤がトリエチレングリコールを含み、かつその添加量が、全湿潤剤量の1乃至80重量%であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6または7記載のインクジェット記録用イエローインク。

【請求項9】pHが7以上11以下であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7または8記載のインクジェット記録用イエローインク。

【請求項10】請求項1、2、3、4、5、6、7、8または9のインクジェット記録用イエローインクを熱エネルギーまたは機械エネルギーにより微小な液滴として飛翔させ、ステキヒトサイズ度が3以上の被記録材に付着せしめることにより画像を形成することを特徴とする画像記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はインクジェット記録用インク、特に記録画像の色調、耐水性及び耐光性が良好であり、インクの保存安定性、吐出安定性に優れ、更に速乾性で滲みがなく且つ濃度の高い鮮明画像が得られるインクジェット記録用イエローインク、及び画像記録方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】通常、インクジェット記録用インクは染料、湿潤剤及び水などを基本的な成分とするものであり、染料としては、酸性染料、直接染料、塩基性染料等が知られているが、塩基性染料は、安全性及び保存安定性の面からインクジェット記録用インクにはあまり用い

\* (9) で表される化合物であることを特徴とする請求項1、2または3記載のインクジェット記録用インク。

【化8】

られておらず、主に直接染料、酸性染料が用いられている。インクジェット記録用イエローインクには、例えば、直接染料としてはC. I. ダイレクトイエロー1、8、12、24、26、33、44、50、86、120、132、144などが、また酸性染料としてはC. I. アシッドイエロー17、42、44、79、142などが用いられている。

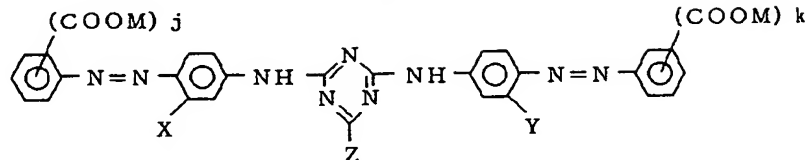
【0003】しかし、このような染料を含有したインクをインクジェット記録に用いると、直接染料を含有したインクジェット記録用インクの場合には、直接染料の溶解性が悪いため長期保存中、連続記録中または記録休止中に沈殿物が生じあるいはインク物性が変化するなど保存安定性に劣り、また連続記録時や記録再開時にノズルの目詰まりを起こすなど吐出安定性に劣るという問題があり、一方、酸性染料を含有したインクジェット記録用インクの場合には、色調の良いものが多いが、記録画像の耐水性及び耐光性が悪く、画像の保存性に劣るという問題がある。

【0004】例えば、特開平2-233781号公報には、直接染料であるC. I. ダイレクトイエロー86を用いたインクジェット記録用インク処方が開示されており、その処方により色調再現性の向上が図られているが、インクの保存安定性や吐出安定性が不十分であり信頼性に劣るという難点がある。

【0005】また、耐水性をより改良した染料として、 $-\text{NH}_4^+$ をカウンターイオンにもつ下記一般式の染料がThe 9th International Congress on Advances in Non-Impact Printing technologies/JAPAN HARDCOPY '93において、ZENECA社のR. W. KENYONにより提案され、この染料を含有するインクジェット記録用インクを用いた場合には、記録画像の色調及び耐水性ともに優れているが、記録画像の濃度が低く、またインク保存安

定性や吐出安定性が不十分であり信頼性に劣るという難点がある。

\*【化10】



【0006】ところで、濃度の高い記録画像を得るには、インクジェット記録用インクにおける染料濃度を高くすることが必要であり、一方、染料濃度を上げるためには染料の溶解性が高いことが必要である。そしてこの染料の溶解性がインクの保存安定性及び吐出安定性に大きく影響を与えるものである。しかしながら、従来のインクジェット記録用インクは、このように染料の溶解性が高く且つ溶解安定性に優れ、濃度の高い記録画像が安定して得られ、しかも記録画像の色調、耐水性及び耐光性が良好であるような優れた保存安定性や吐出安定性を有するものではなかった。また、従来より、印字画像の乾燥性を向上させるために、インクジェット記録用インクの成分として界面活性剤が添加されている。界面活性剤の役割は、インクの表面張力を下げインクの紙への浸透性を高めることであり、それによって印字画像の乾燥速度を速めることができる。

【0007】特開昭55-29546号公報には、界面活性剤のもつ紙などへの浸透力を利用して、見かけ上の乾燥性を上げることが開示されているが、その処方では記録紙の種類により印字画像が著しく滲み画像品質を劣化させるという欠点がある。特公昭60-23793号公報には、界面活性剤として、ジアルキルスルホコハク酸塩を用いることにより、印字画像の乾燥性を向上させ、且つ画像品質の劣化も少なくできることが開示されているが、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムや、ジヘキシルスルホコハク酸ナトリウムなどでは、紙によっては印字画像における画素径が著しく異なったり、インクのpHがアルカリ側であるときは、界面活性剤が分解し、長期保存時には界面活性剤の効果がなくなるなどの欠点がある。特開昭56-57862号公報等には、印字画像の乾燥性を向上させるために強塩基性物質の添加されたインクが開示されているが、ロジンサイズされた酸性紙では効果があるものの、サイズ剤としてアルキルケテンダイマーやアルケニルスルホコハク酸を用いた紙には効果がなく、また酸性紙でも2色重ね部分における印字画像では効果がない等の欠点がある。また、特開平1-203483号公報には、インクに多価アルコール誘導体及びペクチンを含有させることにより、印字画像の乾燥性を向上させ、且つ滲みを防止して画像品質の良好な記録画像を得ることが開示されているが、ペクチンは水酸基を親水基とする非イオン性であるため水への溶解性が悪く、印字休止後の吐出安定性に欠けるという欠点がある。従来のインクジェット記録用インクにおいて

は、吐出安定性を損なうことなく印字画像の乾燥性を向上させ、且つ滲みを防止して画像品質の良好な記録画像を得ることは困難であった。

【0008】インクジェット記録において、長期に亘って良好な印字記録を行うためには、インクジェット記録用インクが、以下の条件を満たすことが必要である。すなわち、1) インクの噴射特性が優れていること、そのためには液滴発生方法や液滴飛翔制御方法に応じたインク特性としてインクの粘度、表面張力、比伝導度、密度が適当範囲に含まれること、2) 保存安定性に優れていること、すなわち長期間の保存中、連続記録中あるいは記録休止中に沈殿物などの析出がなく、またインク物性が変化しないこと、3) 吐出安定性に優れていること、すなわち連続記録中あるいは記録休止後の記録再開始時に液滴の噴射方向がずれたり吐出液滴の重量が変化したりすることなく、またノズルが詰まることがないこと、4) 記録画像は、色調が良好であり、十分に濃度が高く、滲みのない鮮明画像であること、5) 記録画像の乾燥が速いこと、5) 記録画像は耐水性、耐光性に優れ、かつ耐摩耗性にも優れていること、などの条件を満たすことが必要である。

【0009】しかしながら、従来においては、記録画像の色調、耐水性及び耐光性が良好であり、しかも濃度の高い記録画像が安定して得られるような優れた保存安定性や吐出安定性を有するインクジェット記録用イエローインクを得ることが困難であった。また、吐出安定性を損なうことなく印字画像の乾燥性を向上させると共に滲みを防止し、画像品質の良好な記録画像を得ることも困難であった。

【0010】

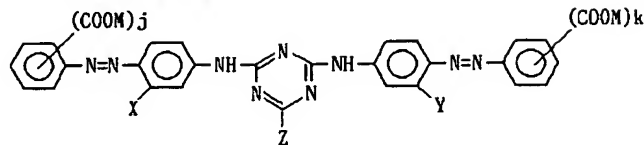
【発明の解決しようとする課題】本発明の目的は、長期に亘って良好な印字記録を行うための上記条件を満たし、特に記録画像の色調、耐水性及び耐光性が良好であり、インクの保存安定性、吐出安定性に優れ、更に速乾性で滲みがなく且つ濃度の高い鮮明な画像が得られるインクジェット記録用イエローインクを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、水溶性染料、界面活性剤及び湿潤剤を含有する水溶液からなるインクジェット記録用インクにおいて、水溶性染料として下記一般式(1)で表される化合物と、下記一般式(2)及び(3)で表される化合物の少なくとも一種

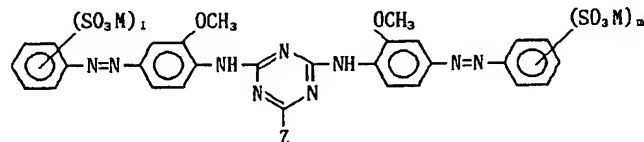
とを同時に含有することを特徴とするインクジェット記録用イエローインクによって達成される。

\*【化1】



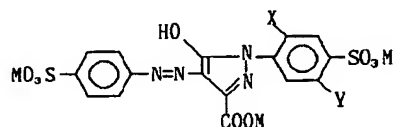
(1)

【化2】



(2)

【化3】



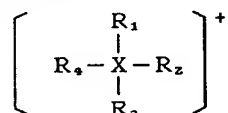
(3)

(式中、X及びYは水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子、Zはアルカノールアミン基、Mはアルカリ金属、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムまたはアルカノールアミンを表し、j、k、l及びmは0、1、2、3のいずれかの整数を表す。)

【0012】このインクジェット記録用イエローインクによれば、色調が良好であり、且つ耐水性及び耐光性に優れた記録画像を得ることができ、またインクの保存性安定性及び吐出安定性にも優れており信頼性の高いインクジェット記録を行うことができる。

※【0013】また、上記一般式(1)～(3)で表される化合物において、Mで示されるイオンがナトリウム、リチウム及び/または下記一般式(4)で示される第4級アンモニウム、第4級ホスホニウム、アルカノールアミンイオンである場合には、水に対する溶解安定性がより向上し、これら含有するインクジェット記録用イエローインクによれば、保存性安定性及び吐出安定性が更に向上し信頼性の高いインクジェット記録を行うことができ、良好な記録画像を安定して得ることができる。

【化4】



(4)

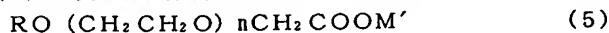
(式中、Xは窒素またはリン、R1、R2、R3及びR4は炭素数1～4のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン化アルキル基または水素原子を表す。)

【0014】上記一般式で表される染料の混合比としては、一般式(1)で表される染料と一般式(2)で表される染料とを用いる場合には、一般式(1)で表される染料を50～90重量%、一般式(2)で表される染料を10～50重量%用いることが好ましく、一般式(1)で表される染料と一般式(3)で表される染料とを用いる場合には、一般式(1)で表される染料を70～95重量%、一般式(3)で表される染料を5～30重量%用いることが好ましく、また一般式(1)で表される染料と一般式(2)で表される染料及び一般式(3)で表される染料とを用いる場合には、一般式(1)で表される染料を50～90重量%、一般式(2)で表される染料を1～45重量%、一般式(3)で表される染料を5～9重量%用いることが好ましい。一般式(1)で表される染料を上記の範囲で用い、これと一般式(2)で表される染料及び/または一般式(3)で表される染料を上記

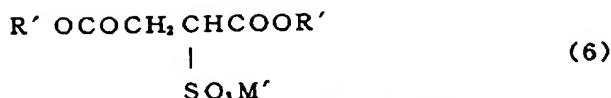
の範囲で用いることにより、特に、染料の溶解性を向上させてインクの保存安定性及び吐出安定性に優れた信頼性の高いインクジェット記録を行うことができ、且つ色調が良好であり、且つ耐水性及び耐光性に優れた記録画像を得ることができる。一般式(1)で表される染料と一般式(2)で表される染料とを用いる場合には、一般式(2)で表される染料を10重量%以上用いることにより、特に染料の溶解性を向上させることができる。また、一般式(3)で表される染料の添加量が全染料量の30%を越えると記録画像の耐水性が悪くなるため、一般式(3)で表される染料の添加量は30%以下が好ましい。

【0015】本発明においては、界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤やノニオン系界面活性剤を用いることができる。アニオン系界面活性剤としては、下記一般式(5)で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、または下記一般式(6)で表されるジアルキルスルホコハク酸塩が好ましい。

【化5】



【化6】



(式中、Rは炭素数13～14の直鎖あるいは分岐したアルキル基、R'は炭素数5～7の直鎖あるいは分岐したアルキル基、M'はアルカリ金属、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムまたはアルカノールアミンを表し、nは3から12の整数のいずれかを表す。)

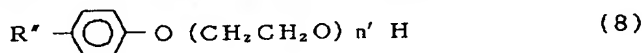
ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩としては、Rが炭素数13のアルキル基であるものが好ましく、またnが3のものが最も好ましい。また、ジアルキルスルホコハク酸塩としては、R'が炭素数5または7のアルキル基であるものが好ましい。ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩あるいはジアルキルスルホコハク酸塩を添加することによって、インクの表面張力を下げ、インクの紙への浸透性を高めることができる。これにより普通紙等に印字した際に乾燥速度が速く、且つ滲みの少ない高画質の記録画像を得ることができる。

【0016】アニオン系界面活性剤の添加によってインクの表面張力を50mN/m以下、特に40mN/m以下に調整することが好ましい。アニオン系界面活性剤の添加量としては、インク全量に対して、0.01～3. \*

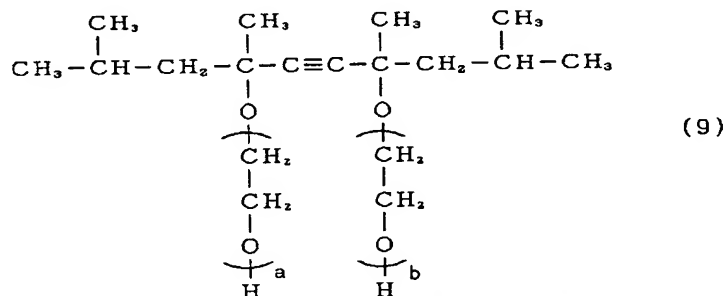


(式中、Yは窒素またはリン、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>は炭素数1～4のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン化アルキル基または水素原子を表す。)

また、ノニオン系界面活性剤としては、下記一般式 ※



【化9】



(式中、R''は炭素数6～14の直鎖あるいは分岐したアルキル基を表し、n'は5から12の整数のいずれかを表す。a及びbは0或いは1から40の整数のいずれかを表す。)

【0018】ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルあるいはアセチレングリコール系界面活性剤を添加することによって、インクの表面張力が低くなりインク

\*0重量%が好ましい。0.01重量%よりも少ないと表面張力を十分に下げることができず、乾燥性が悪く、また3.0重量%よりも多いとインク保存時に界面活性剤の析出などが生じるようになる。また、ジアルキルスルホコハク酸塩は、アルカリ側で放置すると分解するため、通常、インクのpHを調整することにより用いることができる。

【0017】更に、これらポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩のカルボン酸基あるいはジアルキルスルホコハク酸塩のスルホン酸基の対イオンMがナトリウム、リチウム及び/または下記一般式(7)で示される第4級アンモニウム、第4級ホスホニウム、アルカノールアミンイオンである場合に、水に対する溶解安定性がさらに向上し、保存安定性及び吐出安定性に優れたインクジェット記録用イエローインクを得ることができる。これにより乾燥速度が速く、且つ滲みの少ない高画質の記録画像を安定して得ることができる。

【化7】

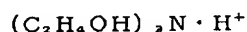
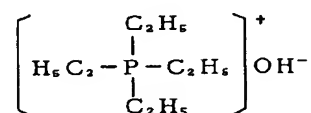
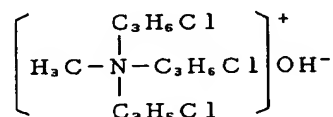
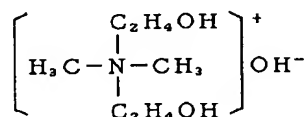
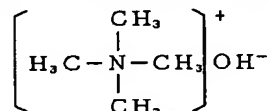
※(8)で表されるポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、または下記一般式(9)で表されるアセチレングリコール系界面活性剤が好ましい。

【化8】

と紙表面との濡れ性が向上し、インクの紙への浸透性を高めることができる。これにより普通紙等に印字した際に乾燥速度が速く、且つ滲みの少ない高画質の印字記録を行うことができ、また特に本発明の染料とともに用いることにより画像劣化の極めて少ない記録画像を得ることができる。

【0019】ノニオン系界面活性剤の添加量としては、

インクジェット記録用イエローインク全量に対して、0.01～3.0重量%が好ましい。0.01重量%よりも少ないと表面張力が下がり、乾燥性が悪く、また3.0重量%よりも多いとインク保存時に面活性剤の析出が生じるようになる。更に、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルあるいはアセチレングリコール系界面活性剤に、尿素、またはヒドロキシエチル尿素及びジヒドロキシエチル尿素等の尿素誘導体を添加することにより、染料とノニオン系界面活性剤との相互作用が弱められ、また染料の会合が緩和され、浸透性がさらに向上し、また長期保存安定性や吐出安定性により、更に優れたインクジェット記録用イエローインクを得ることができる。このインクジェット記録用イエローインクによれば、乾燥速度が速く、且つ滲みの少ない高画質の印字記録画像を安定して得ることができる。尿素あるいは尿\*



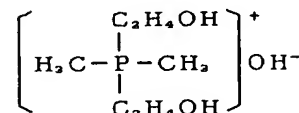
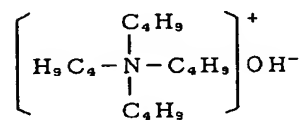
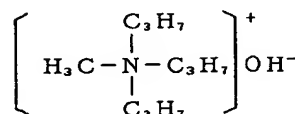
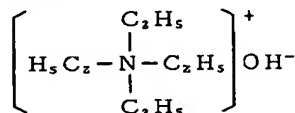
【0022】なお、本発明において前記染料あるいは界面活性剤の対イオンがすべてナトリウム、リチウム及び/または前記の一般式(4)あるいは(7)の化合物である必要はなく、他のアルカリイオンと混合することもできる。好ましい他の対イオンとしては、カリウム、トリエタノールアミン等である。ナトリウム、リチウム及び/または上記一般式(4)あるいは(7)の化合物によるイオンの量としては該染料あるいは該界面活性剤のユニットモル数に対して30%以上となるように添加することが好ましく、特に50%以上となるように添加す

\* 素誘導体の添加量としては、インク全量に対して0.1～5重量%が好ましい。0.1重量%未満では効果が少なく、5重量%以上では水分蒸発時の粘度変化に影響を及ぼすようになることがある。

【0020】本発明における前記染料及び界面活性剤のスルホン基あるいはカルボン酸基をアルカリ塩とするには、インク調整時にこれらを水に溶解する際、所望のアルカリイオンを含んだアルカリ水酸化物を添加することにより容易に行うことができる。例えば、リチウム塩の場合は水酸化リチウムを添加すればよい。また一般式(4)または(7)の第4級アンモニウム、ホスホニウム、アルカノールアミン陽イオンに関しては、具体的には下記表1以下に示す水酸化物を添加すればよい。

【0021】

【表1】



ることが好ましい。

【0023】以下、一般式(1)、(2)または(3)で表される染料の具体例を表2-(1)から表2-(5)に、一般式(5)または一般式(6)で表されるアニオン系界面活性剤の具体例を表3-(1)に、また一般式(8)または一般式(9)で表されるノニオン系界面活性剤の具体例を表3-(2)に、それぞれ示すが、これらに限定されるものではない。

【0024】

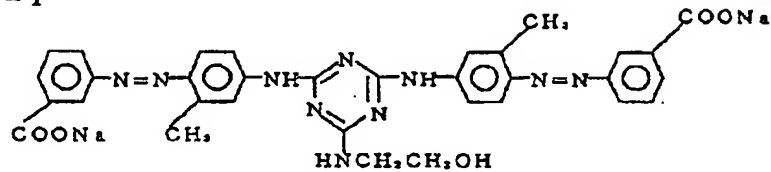
【表2-(1)】

13

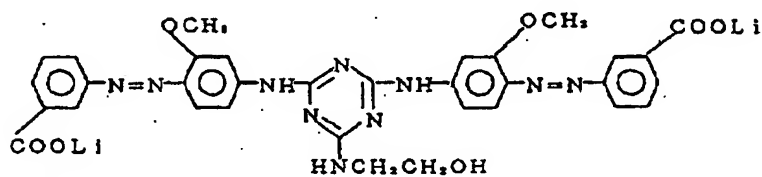
14

一般式(1)で表される染料の具体例

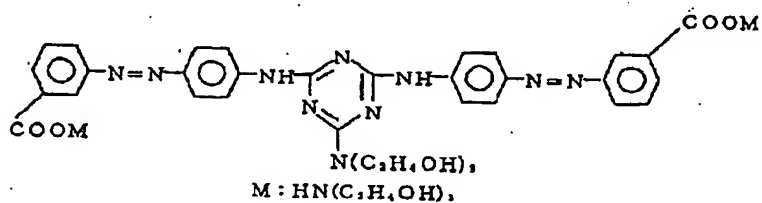
Y1-1



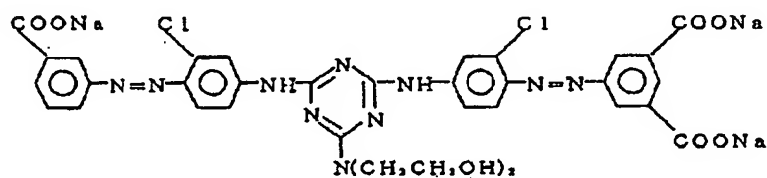
Y1-2



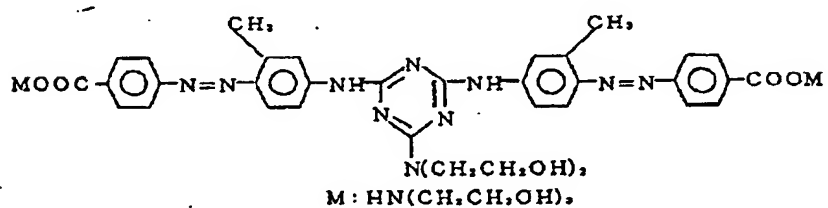
Y1-3



Y1-4



Y1-5



[0025]

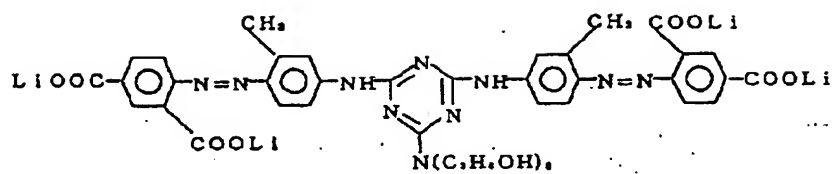
[表2-(2)]



15

16

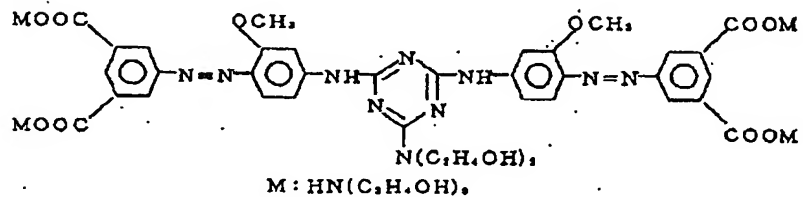
Y1-6



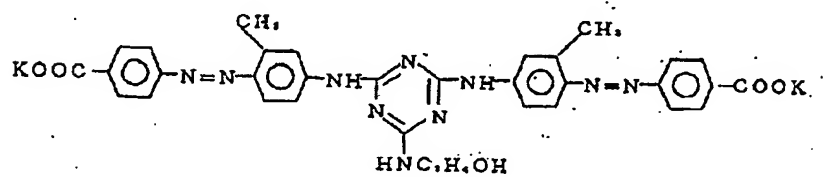
Y1-7



Y1-8



Y1-9

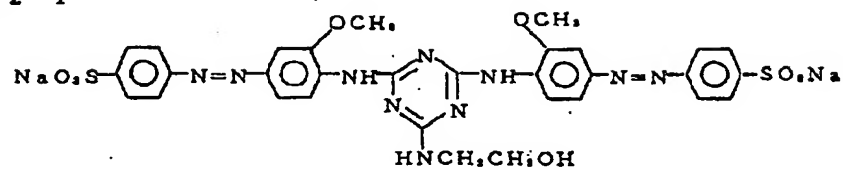


[0026]

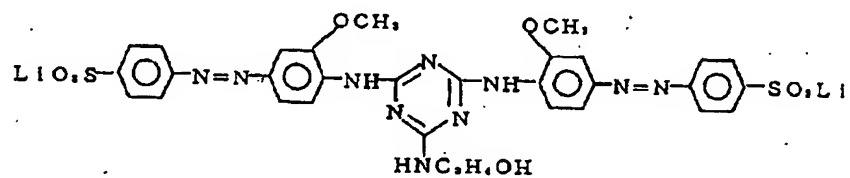
30 【表2-(3)】

一般式 (2) で表される染料の具体例

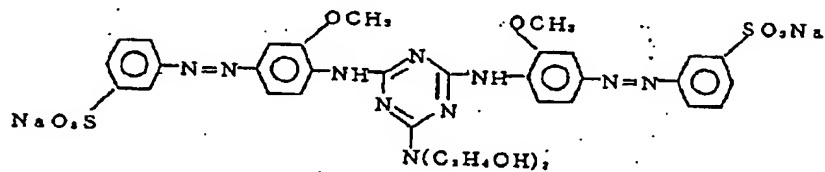
Y 2-1



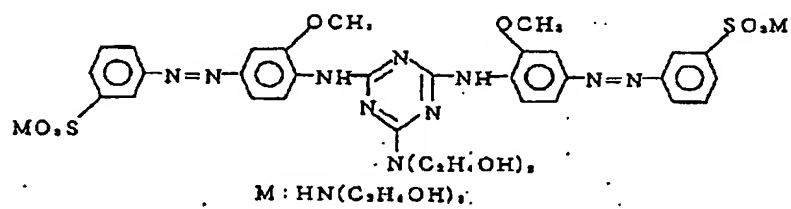
Y 2-2



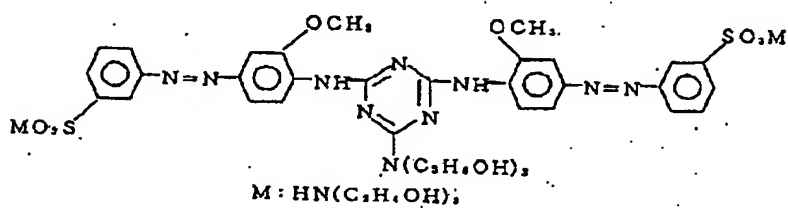
Y 2-3



Y 2-4



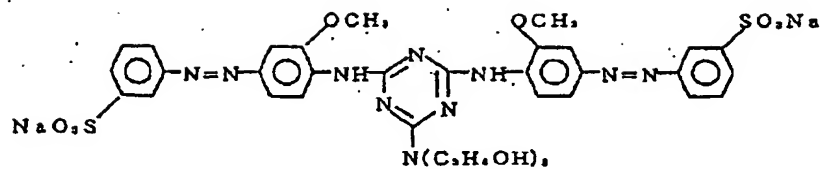
Y 2-5



[0027]

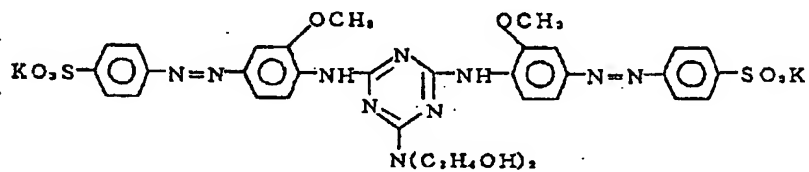
【表 2 - (4)】

19  
Y 2-6



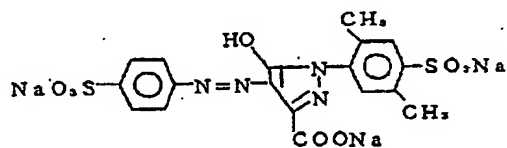
20

Y 2-7

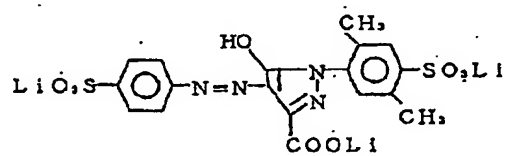


一般式 (3) で表される染料の具体例

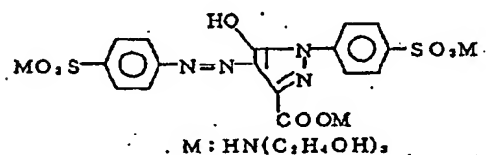
Y 3-1



Y 3-2



Y 3-3

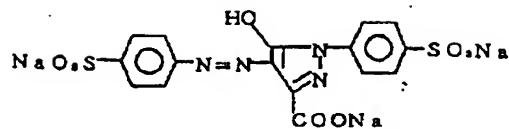


[0028]

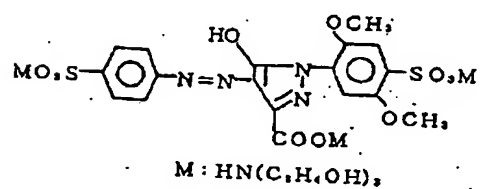
[表 2 - (5) ]

21  
Y3-4

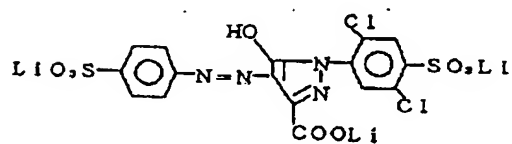
22



Y3-5



Y3-6



[0029]

【表3-(1)】

一般式 (5) または (6) で表されるアニオン系界面活性剤の具体例

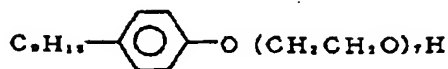
- No. 1  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{CH}_2\text{COONa}$
- No. 2  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{CH}_2\text{COONa}$
- No. 3  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{CH}_2\text{COOLi}$
- No. 4  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{CH}_2\text{COOLi}$
- No. 5  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{CH}_2\text{COOM}$   
 $\text{M: HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$
- No. 6  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{CH}_2\text{COOM}$   
 $\text{M: HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$
- No. 7  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\underset{\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{CH}}}\text{CHO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{CH}_2\text{COONa}$
- No. 8  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\underset{\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{CH}}}\text{CHO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{CH}_2\text{COOM}$   
 $\text{M: HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$
- No. 9  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\underset{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{CH}}}\text{CHO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{CH}_2\text{COONa}$
- No. 10  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\underset{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{CH}}}\text{CHO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{CH}_2\text{COOM}$   
 $\text{M: HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$
- No. 11  $(\text{CH}_3)_2\underset{(\text{CH}_3)_2\text{CH}}{\overset{|}{\text{CH}}}\text{CHOCOCCH}_2\underset{\text{SO}_3\text{Na}}{\overset{|}{\text{CH}}}\text{CHCOOCHCH}(\text{CH}_3)_2$   
 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
- No. 12  $(\text{CH}_3)_2\underset{\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{CH}}}\text{CHCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{CH}}}\text{CHOCOCCH}_2\underset{\text{SO}_3\text{Na}}{\overset{|}{\text{CH}}}\text{CHCOOCHCH}(\text{CH}_3)_2$   
 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
- No. 13  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\underset{\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{CH}}}\text{CHOCOCCH}_2\underset{\text{SO}_3\text{Li}}{\overset{|}{\text{CH}}}\text{CHCOOCH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$
- No. 14  $(\text{CH}_3)_2\underset{\text{SO}_3\text{Na}}{\overset{|}{\text{CH}}}\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCH}_2\underset{\text{SO}_3\text{Na}}{\overset{|}{\text{CH}}}\text{CHCOOCHCH}(\text{CH}_3)_2$   
 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
- No. 15  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{CH}_2\text{COOK}$

[0030]

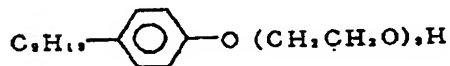
【表3-(2)】

一般式(8)または(9)で表されるノニオン系界面活性剤の具体例

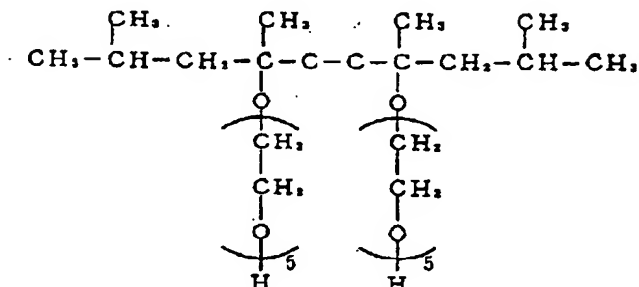
No. 17



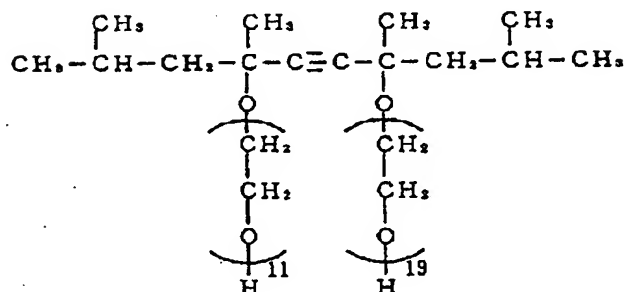
No. 18



No. 19



No. 20



【0031】アニオン系界面活性剤のポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩は、具体的にはニッコールE C Tシリーズ(商品名、日本サーファクタント工業化学社製)などとして入手することができる。また、ジアルキルスルホコハク酸塩は、エアロールOB-70(東邦化学社製)、エアロゾールMA-80、エアロゾールAY-100(三井サイアナミド社製)などとして入手することができる。ノニオン系界面活性剤のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルは、ノニポール(三洋化成社製)などとして、またアセチレングリコール系界面活性剤は、サーフィノール465、485(エアプロダクツ社製)などとして入手することができる。

【0032】本発明のインクジェット記録用イエローインクは液媒体として水を使用するものであるが、インクの乾燥を防止するため、または、染料の溶解安定性を向上させるため、或いはインクを所望の物性にするため等の目的で、湿潤剤が添加されている。

【0033】湿潤剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセロール、1, 5ペンタンジオール、1, 6ヘキサンジオール、1, 2, 6ヘキサントリオール、1, 2, 4ブタントリオール、1, 2, 3ブタントリオール、ペンタントリオール等の多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールアルキルエーテル類、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等の多価アルコールアリールエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、1, 3-

ジメチルイミダゾリジノン、ε-カプロラクタム等の含窒素複素環化合物、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等のアミド類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジエタノール等の含硫黄化合物類、プロピレンカーボネート、炭酸エチレン、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。これらの湿潤剤は、水とともに単独もしくは、複数混合して用いられる。

【0034】これらの湿潤剤において、特にトリエチレングリコールは一般式(1)表される染料の溶解安定性を向上させる効果及び接液特性に特に優れており、トリエチレングリコールを添加することにより、保存安定性及び吐出安定性の高いインクを得ることができる。これにより水分蒸発による固着物の発生がなく、ノズルの目詰り防止に対して優れた効果が得られ、また染料濃度を高くすることができるので、画像濃度の高い記録画像を安定して得ることができる。トリエチレングリコールの添加量は、全湿潤剤量の1乃至80重量%が好ましい。1重量%未満では染料の溶解安定性が得られず、保存安定性及び吐出安定性が不十分となり、また、添加量が80%を越えると印字品質に問題が生じるようになる。

【0035】また、インクジェット記録用イエローインクの紙への浸透性を高めるために、前記界面活性剤の他に次のような浸透剤を添加することができる。このような浸透剤としては、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールクロロフェニルエーテル等の多価アルコールのアルキル及びアリールエーテル類、フッ素系界面活性剤、アセチレン系界面活性剤、エタノール、2-プロパノール等の低級アルコール類を挙げることができ、特にジエチレングリコールモノブチルエーテルが好ましい。

【0036】本発明のインクジェット記録用イエローインクには、従来より知られている補助添加剤を含有させてもよく、例えば、防腐防霉剤として、デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム等、防錆剤として、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオジグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライ

ト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト等を用いることができ、その他目的に応じて水溶性紫外線吸収剤、水溶性赤外線吸収剤も使用することができる。

【0037】さらに、本発明のインクジェット記録用イエローインクにおいては、一般にそのpHを7以上11以下に調整することにより、インクの保存安定性がより向上し、長期印字休止後や連続印字時でも安定した吐出が可能なインクを得ることができる。ただし、一般式(6)で表される界面活性剤を使用する場合には、pHが9を越えると保存時に界面活性剤が分解するようになり、界面活性剤としての効果がなくなるため、インクジェット記録用イエローインクのpHは7~9とすることが望ましい。

【0038】本発明のインクジェット記録用イエローインクを用いることにより、インクジェット記録用コート紙は勿論のこと、普通紙に高画質、高解像度の記録画像を形成することができる。また、オーバーヘッドプロジェクター用フィルムにも高画質、高解像度の記録画像を得ることができる。オフィスで一般に使用されている記録用紙等はpHが5~6のものが多く、本発明のインクジェット記録用イエローインクを熱エネルギーまたは機械エネルギーにより微少な液滴として飛翔させてこれらの被記録材に付着せしめることにより、滲みのない高画質、高解像度の記録画像を安定して形成することができる。特に、ステキヒトサイズ度が3秒以上のいわゆる普通紙に上記の方法により印字記録することによって、高画質、高解像度の記録画像を得ることができる。

【0039】印字記録は、例えば、インクジェット記録用イエローインクを熱エネルギーまたは機械エネルギーにより、20~60μm径の微細な吐出口より吐出重量が10~160ngの液滴として、5~20m/sで飛翔させ、被記録材に付着せしめることによって行われる。

【0040】

【実施例】以下に実施例、比較例により本発明を説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【0041】実施例1~12

表4に示すような組成で処方したインク組成物を、室温中で攪拌溶解し、これを0.22μmのテフロンフィルターにて濾過し、更に30分程度の脱気を行ってインクジェット記録用イエローインクを得た。

【0042】

【表4】

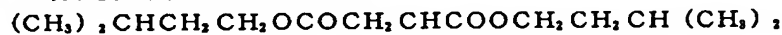
添加量は重量%であり、残量はイオン交換水である。

実施例	試料		界面活性剤		湿潤剤・その他		pH調整		
	化合物	添加量	化合物	添加量	化合物	添加量			
1	Y1-3	2.0	No. 5	1.0	ジエチレングリコール	7.5	有		
	Y2-4	1.0			グリセリン	2.5			
2	Y1-1	2.5	No. 10	1.0	トリエチレングリコール	6.0	有		
	Y3-5	0.5			グリセリン	2.0			
					ジエチレングリコール	2.0			
3	Y1-2	1.5	No. 6	1.0	ジエチレングリコール	8.0	有		
	Y2-3	1.0			グリセリン	2.0			
	Y3-1	0.5							
4	Y1-4	1.5	No. 8	1.0	ジエチレングリコール	5.0	有		
	Y2-3	1.5			グリセリン	2.0			
					1,5-ペンタンジオール	3.0			
5	Y1-5	1.5	No. 12	1.0	ジエチレングリコール	6.0	有		
	Y2-6	1.0			グリセリン	2.0			
	Y3-2	0.5			トリエチレングリコール	2.0			
6	Y1-3	2.0	No. 9	1.0	トリエチレングリコール	6.0	有		
	Y2-6	0.5			グリセリン	2.0			
	Y3-3	0.5			1,5-ペンタンジオール	2.0			
7	Y1-8	1.5	No. 17	1.0	ジエチレングリコール	7.0	有		
	Y2-5	1.5			グリセリン	3.0			
					尿素	1.0			
8	Y1-7	2.5	No. 19	2.0	グリセリン	2.0	有		
	Y3-5	0.5			トリエチレングリコール	8.0			
9	Y1-9	1.5	No. 8	1.0	ヒドロキシエチル尿素	0.5	有		
	Y2-7	1.5			ジエチレングリコール	5.0			
					グリセリン	2.0			
10	Y1-8	1.5	No. 17	1.0	1,5-ペンタンジオール	3.0	有		
	Y2-5	1.5			ジエチレングリコール	7.0			
11	Y1-7	2.5	No. 19	2.0	グリセリン	3.0	有		
	Y3-5	0.5			トリエチレングリコール	2.0			
					トリエチレングリコール	8.0			
12	Y1-1	2.0	No. 8	1.0	グリセリン	2.0	無		
	Y2-3	1.0			ジエチレングリコール	8.0			

【0043】比較例1~8

表5に示すような組成で処方したインク組成物を、室温  
中で攪拌溶解し、これを0.22μmのテフロンフィル  
ターにて濾過し、更に30分程度の脱気を行ってインク\*

\*ジェット記録用イエローインクを得た。なお、比較例4  
における界面活性剤No. 16は、下記の化合物であ  
る。(但し、M: NH<sub>4</sub>)

SO<sub>3</sub>M

【0044】

【表5】



添加量は重量％であり、残量はイオン交換水である。

比較 例	薬料		界面活性剤		溶剤・その他		pH 調整
	化合物	添加量	化合物	添加量	化合物	添加量	
1	Y1-3	3.0	No. 5	1.0	ジエチレングリコール グリセリン	7.5 2.5	有
2	Y1-3	3.0	No. 10	1.0	トリエチレングリコール グリセリン	6.0 2.0	有
3	Y2-3 Y3-1	1.5 1.5	No. 10	1.0	ジエチレングリコール グリセリン	7.5 2.5	有
4	Y1-5 Y2-6 Y3-2	1.5 1.0 0.5	No. 10	1.0	ジエチレングリコール グリセリン	6.0 2.0	有
5	Y1-3 Y2-6 Y3-3	2.0 0.5 0.5	BT-7 (829ミックス 液)	1.5	トリエチレングリコール グリセリン	6.0 2.0	有
6	Y1-4 Y2-2	2.0 1.0	φ(3-エチルヘキ シル)スルホン ナトリウム	1.5	1,5-ペンタンジオール グリセリン	2.0 8.0	有
7	Y1-3 Y2-1 Y3-2	2.0 0.5 0.5	φデシルベンゼン スルホン	1.5	グリセリン ジエチレングリコール	2.0 8.0	有
8	ダイナトイン (DY)120	3.0	No. 5	1.0	グリセリン ジエチレングリコール	2.0 8.0	有

【0045】つぎに上記実施例1～12及び比較例1～8で得られたインクジェット記録用イエローインクについて下記の評価を行った。その結果を表6-1及び表6-2に示す。

#### 1) 画像の鮮明性

サーマルインクジェット方式の300dpiのノズルを有するインクジェットプリンター、及び積層PZTを液室流路の加圧に使用した300dpiのノズルを有するインクジェットプリンターを用いて印字記録を行った。記録用紙には市販の再生紙、上質紙及びボンド紙の3紙を用い、それぞれの記録画像について滲み、色調、濃度を目視により総合的に判断し、次の基準により評価した。

- ……画像が鮮明で滲みがなく、色調も良好。
- △……画像に若干の滲みがみられ鮮明に欠ける。
- ×……画像が鮮明でなく、色調も悪い。

#### 2) 画像の耐水性

印字した記録画像サンプルを30℃の水に1分間浸漬し、浸漬前後の画像濃度の変化をマクベス濃度計で測定し、下記の式にて耐水退色率を求めた。

$$\text{耐水退色率}(\%) = [1 - (\text{処理前の画像濃度} / \text{処理後の画像濃度})] \times 100$$

耐水退色率について次の基準により評価した。

- ◎……退色率が5%未満。
- ……退色率が5～20%未満。
- △……退色率が20～50%未満。
- ×……退色率が50%以上。

#### 3) 画像の耐光性

印字した記録画像サンプルにカーボンアーク式フェードメーターにて63℃で3時間光照射し、光照射前後の画像濃度の変化をマクベス濃度計で測定し、下記の式にて

20 耐光退色率を求めた。

$$\text{耐光退色率}(\%) = [1 - (\text{処理前の画像濃度} / \text{処理後の画像濃度})] \times 100$$

耐光退色率について次の基準により評価した。

- ……退色率が3%未満。
- △……退色率が3～10%未満。
- ×……退色率が10%以上。

#### 4) 画像の乾燥性

記録用紙として再生紙、上質紙及びボンド紙を用いて印字した後の画像に一定条件（指で軽く押す程度）で濾紙を押すインクが濾紙に転写しなくなるまでの時間を測定した。いずれの紙でも、10秒以内で乾燥した場合に○と判定した。

#### 5) 保存安定性

インクジェット記録用イエローインクを4個のポリエチレン容器に入れ、それぞれを個別に-20℃、5℃、20℃、70℃の条件下で3ヵ月保存し、保存後の表面張力、粘度の変化、及び沈澱物析出の有無を調べ、次の基準により評価した。

- ……いずれの条件で保存しても、物性の変化及び沈澱物析出がないもの。
- △……いずれかの条件で物性の変化及び／または沈澱物析出がみられるもの。
- ×……いずれの条件で物性の変化及び／または沈澱物析出がみられるもの。

#### 6) 印字休止時の信頼性

積層PZTを液室流路の加圧に使用した300dpiのノズルを有するインクジェットプリンターを用い、プリンターの作動中にノズルにキャップをせずに一定時間（秒）印字を休止し、ノズルのクリーニングを行わずに印字を再作動させたときに、噴射方向がずれるか、ある

いは吐出液滴の重量が変化するようになるまでの印字休止時間（秒）を測定した。この印字休止時間（秒）がいほど印字休止時の信頼性が高い。

\* 【0046】  
【表6-（1）】

\*

実施例	画像の鮮明性	画像の耐水性	画像の耐光性	画像の乾燥性	保存安定性	信頼性
1	○	○	○	○	○	550
2	○	○	○	○	○	600以上
3	○	○	○	○	○	550
4	○	○	○	○	○	500
5	○	○	○	○	○	550
6	○	○	○	○	○	600以上
7	○	○	○	○	○	550
8	○	○	○	○	○	500
9	○	○	○	○	△	250
10	○	○	○	○	△	250
11	○	○	○	○	△	250
12	○	○	○	○	△	250

【0047】

※ ※【表6-（2）】

実施例	画像の鮮明性	画像の耐水性	画像の耐光性	画像の乾燥性	保存安定性	信頼性
1	○	⊙	○	○	×	200以下
2	○	⊙	○	○	△	250
3	○	×	○	○	○	450
4	○	○	○	○	×	250
5	×	○	○	○	○	400
6	×	○	○	○	×	250
7	△	○	○	○	×(低温)	400
8	○	△	○	○	×	400

【0048】表6-（1）及び表6-（2）から明らかに、本発明のインクジェット記録用イエローインクによれば記録画像の鮮明性、耐水性、耐候性及び乾燥性に優れている。またインク保存安定性に優れており、印字休止時の信頼性も高いものである。

【0049】

【発明の効果】請求項1の発明によれば、色調が良好であり、且つ耐水性及び耐候性に優れた記録画像を得ることができ、また保存性安定性及び吐出安定性にも優れた信頼性の高いインクジェット記録用イエローインクを提供することができる。請求項2の発明によれば、水に対する染料の溶解安定性をより向上させることができ、保存性安定性及び吐出安定性により優れたインクジェット記録用イエローインクを提供することができる。請求項3の発明によれば、記録画像の耐水性により優れ、且つ色調も良好な信頼性の高いインクジェット記録用イエロ

ーインクを提供することができる。請求項4の発明によれば、インクの浸透性を高めることができ、普通紙等に印字した際に乾燥速度が速く、且つ滲みの少ない高画質の記録画像が得られるインクジェット記録用イエローインクを提供することができる。請求項5の発明によれば、水に対する溶解安定性をより向上させることができ、保存性安定性及び吐出安定性により優れ、且つ速乾性で高画質の記録画像が得られるインクジェット記録用イエローインクを提供することができる。請求項6の発明によれば、インクの浸透性を高めることができ、普通紙等に印字した際に乾燥速度が速く、且つ滲みの少ない高画質の記録画像が得られるインクジェット記録用イエローインクを提供することができる。請求項7の発明によれば、インクの浸透性がさらに向上し、また長期保存安定性及び吐出安定性により優れたインクジェット記録用イエローインクを提供することができる。請求項8の発

35

明によれば、染料濃度が高く、且つ保存安定性及び吐出安定性が高いインクジェット記録用イエローインクを提供することができる。これにより、画像濃度の高い記録画像を安定して形成することができる。請求項 9 の発明によれば、長期印字休止後や連続印字時でも安定した吐出ができ、信頼性の高い印字を行うことができるインクジェット記録用イエローインクを提供することができ

36

る。請求項 10 の発明によれば、インクジェット記録用コート紙はもちろん、いわゆる普通紙にも、良好な濡れ性を示し、浸透速度が速く、滲みのない高画質、高解像度の記録画像を得ることができる。また、オーバーヘッドプロジェクター用フィルムにも高画質、高解像度の記録画像を得ることができる。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

C 0 9 D 11/02

識別記号

P T G

庁内整理番号

F I

B 4 1 J 3/04

技術表示箇所

1 0 1 Y